

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/094832 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: **A61K**  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04931  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Mai 2003 (12.05.2003)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
102 21 310.0 14. Mai 2002 (14.05.2002) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **TRESPAPHAN GMBH** [DE/DE]; Bergstrasse,  
66539 Neunkirchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BUSCH, Detlef**  
[DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).  
**HÄDE, Petra** [DE/DE]; Deutscherrnstrasse 23, 66117  
Saarbrücken (DE). **SCHMITZ, Bertram** [DE/FR]; 2.  
route de Nancy, F-57200 Sarreguemines (FR).  
(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**;  
John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/094832 A2

(54) Title: **HIGHLY ACTIVE  $\beta$ (B)-NUCLEATING ADDITIVE FOR POLYPROPYLENE**

(54) Bezeichnung: **HOCHAKTIVES  $\beta$ -NUKLEIERUNGSADDITIV FÜR POLYPROPYLEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for enhancing the fraction of  $\beta$ -crystal modification in polypropylene by com-  
pounding nanocrystalline substances. A  $\beta$ -fraction of 50-100 % is achieved with said method. The compounds are characterized by  
improved mechanical properties. The nanocrystalline powders can be directly compounded and compatibilized with surface-active  
substances in the PP matrix for better dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Anteils der  $\beta$ -Kristallmodifikation in Polypropy-  
len durch Einkompoundieren nanokristalliner Substanzen. Mit diesem Verfahren wird ein  $\beta$ -Anteil von 50-100 % erzielt. Die  
Komponenten zeichnen sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften. Die Nanokristallinen Pulver können sowohl direkt ein-  
kompoundiert, als auch zur besseren Dispergierung in der PP-Matrix mit oberflächenaktiven Substanzen kompatibelisiert werden.

BEST AVAILABLE COPY

### Hochaktives $\beta$ -Nukleierungsadditiv für Polypropylen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Anteils der  $\beta$ -Kristallmodifikation in Polypropylen.

5

Von Polypropylen sind neben der amorphen Phase drei verschiedene kristalline, die  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\gamma$ -Phasen bekannt. Beim Abkühlen von Polypropylenschmelzen bildet sich üblicherweise überwiegend das  $\alpha$ -kristalline PP. Durch eine bestimmte Temperaturführung beim Abkühlen einer Polypropylenschmelze kann ein erhöhter Anteil an  $\beta$ -kristalliner Phase, erzeugt werden. Der auf diese Weise erzeugte Anteil an  $\beta$ -kristallinem PP beträgt weniger als 10 %. Die hexagonale  $\beta$ -Modifikation des PP's zeichnet sich gegenüber der monoklinen  $\alpha$ -Modifikation durch bessere mechanische Eigenschaften, insbesondere erhöhter Schlagzähigkeit und Spannungsriß-beständigkeit aus. Daneben weist die  $\beta$ -Modifikation des Polypropylens mit 148-150°C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt gegenüber der  $\alpha$ -Modifikation mit einem Schmelzpunkt von 160°C auf. Ein erhöhter Anteil an  $\beta$ -kristallinem PP wirkt sich daher in einigen Anwendungen günstig auf bestimmte Gebrauchseigenschaften des Polypropylens aus. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit einige Additive entwickelt, die zu noch höheren Anteilen an Polypropylen in der  $\beta$ -Modifikation führen und daher im allgemeinen als  $\beta$ -Nukleatoren oder  $\beta$ -Nukleierungsmittel bezeichnet werden.

10

15

20

25

Als  $\beta$ -Nukleator mit hoher Aktivität ist der Farbstoff  $\gamma$ -Quinacridone in dem Deutschen Patent 1188278 beschrieben. Der Farbstoff Dihydroquinacridine ist auf Grund seiner  $\beta$ -nukleierenden Wirkung im Deutschen Patent 344359 patentiert. Der Nachteil dieses Nukleierungsmittel ist jedoch die intensive Rotfärbung und die mangelnde thermische Stabilität, die oftmals beim Compoundieren zur Zersetzung des Nukleierungsmittels und damit zum Verlust seiner Aktivität führt. Im US-Patent 3540979 ist das Calciumsalz der Phtalsäure als thermisch stabiles

Nukleierungsmittel beschrieben. Der Nachteil dieses Nukleierungsmittel ist die geringe Aktivität. Der damit erzielte Anteil an  $\beta$ -kristallinen PP beträgt höchstens 70% ( $K \sim 0,5-0,7$ ).

- 5 Ein zweikomponenten Nukleierungssystem aus Calciumcarbonat und organischen Dicarbonsäuren beschreibt DE 3610644. Dieses Nukleierungssystem zeigt in der Praxis jedoch eine schwankende Aktivität. Daher mangelt es an Reproduzierbarkeit. Den direkten Einsatz der Calciumsalze der in DE 3610644 beschriebenen Dicarbonsäuren ist im Patent DE 4420989 beschrieben. Die  $\beta$ -nukleierende
- 10 Wirkung verschiedener Dicarboxamide insbesondere N,N-Dicyclohexyl-2,6-Naphtalen dicarboxamide beschreibt EP-0557721. Nachteil dieses Nukleators sind, die hohen Eduktkosten, sowie komplizierte Syntheseschritte bei der Herstellung.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur
- 15 Erzeugung von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen zur Verfügung zu stellen. Mittels dieses Verfahrens sollen hohe  $\beta$ -Anteile reproduzierbar und zuverlässig erreicht werden können. Das Verfahren soll einfach und effizient durchführbar sein. Die Modifizierung mit einem  $\beta$ -Nukleierungsmittel darf die üblichen wichtigen Gebrauchseigenschaften des Polypropylen nicht beeinträchtigen.

- 20 Diese Aufgabe wird gelöst durch Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenmischung mit erhöhtem Anteil an  $\beta$ -kristallinen Polypropylen, bei welchem man eine Polypropylenmischung aus nanoskaligem Eisenoxid und Polypropylen bei einer Temperatur von mindestens 150°C aufschmilzt und
- 25 anschließend derart abkühlt, daß die abgekühlte Polypropylenschmelze einen erhöhten Anteil von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen aufweist.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, das nanoskalige Eisenoxide beim Abkühlen einer PP-Schmelze, die diese Eisenoxide enthält, zur Bildung eines

hohen Anteils von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen führen. Die abgekühlte Schmelze mit einem hohen  $\beta$ -Anteil bildet eine transparente PP-Matrix, da die Partikelgröße der nanoskaligen Eisenoxide deutlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist. Nanoskalige Eisenoxide haben im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 50nm.

Es wurde gefunden, daß als  $\beta$ -nukleierende Eisenoxide Eisen (II) und Eisen (III) Oxide, sowie gemischte Eisen (II) und (III) Oxide besonders geeignet sind, beispielsweise  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hierunter sind diejenigen Eisenoxide mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung besonders geeignet, bei welchen die  $\text{O}^{2-}$  - Ionen ein kubisches Gitter bilden in dem die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen willkürlich auf die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken verteilt sind ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oder im Falle von Mischoxiden ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) die  $\text{Fe}^{2+}$  die oktaedrischen Lücken und  $\text{Fe}^{3+}$  die tetraedrischen Lücken besetzen. Insbesondere haben sich nanoskaliger Magnetit und nanoskaliger Maghemit als besonders wirksame  $\beta$ -Nukleierungsmittel in Polypropylen erwiesen.

Zur besseren Dispergierbarkeit der nanoskaligen Eisenoxide in der PP-Matrix können die Eisenoxid-Pulver durch den Zusatz oberflächenaktiver Substanzen, wie z.B. mit höherwertigen Carbonsäuren, Silanen, Aminen oder Sulfonaten hydrophobisiert werden. Derartige Verfahren sind an sich im Stand der Technik bekannt, beispielsweise in Macromol. Mater. Eng. 275, 8-17 (2000) sowie in GAK 5/1988 Jahrgang 41, Seite 211 ff oder Macromol. Rapid Commun, 2001, 22, 176-180 beschrieben. Besonders bevorzugte Beschichtungen der nanoskaligen Eisenoxide bestehen aus langkettigen Fettsäuren, wie Ölsäure oder Stearinsäure.

Die Synthese der nanokristallinen Eisenoxide kann über an sich bekannte herkömmliche Verfahren wie z.B., Sol-Gel-Prozess, Flammpyrolyse, EDOC oder Fällungsreaktionen erfolgen. Nach diesen Verfahren können nanoskalige Eisenoxide mit einer Partikelgröße im Bereich von 1 bis 50 nm, vorzugsweise 5 bis

30nm, insbesondere 10 bis 20nm hergestellt werden. Besonders geeignet ist die Fällung aus  $\text{Fe}^{2+}$  und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ -ionenhaltigen Solen durch Laugenzugabe (Nouveau Journal De Chimie, Vol. 7, N° 5-1983, p. 325). Die nanokristallinen Eisenoxide können gegebenenfalls einem hydrothermalen Nachbehandlungsschritt zur

5 Erhöhung der Kristallinität unterzogen werden, indem die frisch gefällten nanoskaligen Eisenoxide für eine gewisse Zeit bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gehalten werden.

Die vorstehend beschriebenen nanoskaligen Eisenoxide werden mit üblichen

10 Verfahren in die Polypropylenmatrix eingearbeitet. Hierzu werden beispielsweise mechanische Vormischungen aus Propylengranulat und dem nanoskaligen Eisenpulver hergestellt und anschließend in einem Zweischnellenextruder compoundiert. Zur Vermeidung von Agglomeration der nanoskaligen Teilchen ist es vorteilhaft eine der vorstehend beschriebenen Beschichtungen zur

15 Hydrophobisierung der Eisenoxide vor dem eincompoundieren aufzubringen. Derartige Verfahren zum compoundieren von nanoskaligen Zusatzstoffen sind beispielsweise in Macromol. Rapid Commun, 2001, 22, 176-180 beschrieben. Diese Verfahren sind auch zur Herstellung von Compounds für die vorliegende Erfindung geeignet.

20 Die Mischung aus Polypropylen und nanoskaligem Eisenoxid enthält im allgemeinen mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis <100 Gew.-%, insbesondere 98 bis <100 Gew.-%, eines Polypropylens. Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%,

25 Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen und/oder Butylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere. Geeignete Mischpolymerisate, welche Ethylen und/oder Butylen als Comonomer enthalten sind statistische Mischpolymerisate oder Blockcopolymere.

Bevorzugt sind isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170°C, vorzugsweise von 155 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung  
5 DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230°C) von 1,0 bis 50 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 20 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Polymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangs-  
polymere. Die Molekulargewichtsverteilung des Propylenpolymeren kann variieren.

10 Das Verhältnis des Gewichtsmittels  $M_w$  zum Zahlenmittel  $M_n$  liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15, vorzugsweise bei 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt bei 2 bis 6. Eine derartig enge Molekulargewichtsverteilung des Propylenhomopolymeren erreicht man beispielsweise durch dessen peroxidischen Abbau oder durch Herstellung des Polypropylen mittels geeigneter Metallocenkatalysatoren.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Polypropylen der Basisschicht hochisotaktisch. Für derartige hochisotaktische Polypropylene beträgt der mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmte Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils des Polypropylen mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polypropylen mit einem erhöhten Anteil an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen wird zunächst eine Mischung aus Polypropylen und nanoskaligem Eisenoxid bei geeigneten Temperaturen aufgeschmolzen. Diese Temperatur liegt im allgemeinen in einem Bereich von 150  
25 bis 165°C. Das Aufschmelzen erfolgt vorzugsweise in einem geeigneten Extruder, beispielsweise in einem Zweischnellenextruder, welcher gleichzeitig eine gute Mischung des nanoskaligen Eisenoxids im Polypropylen gewährleistet. Die aufgeschmolzene Mischung wird extrudiert und bei geeigneten Temperaturen abgekühlt. In anderen Verfahrensvarianten erfolgt die Herstellung der Mischung

bzw. des Compounds wie vorstehend beschrieben in einem vorgelagerten Arbeitsschritt. Diese Compounds werden anschließend in dem erfindungsgemäßen Verfahren zusammen mit reinem Polypropylen eingesetzt. Die Compounds können in einem beliebigen Extrusionswerkzeug oder in einem Kneiter aufgeschmolzen und mit Polypropylen gemischt werden. Es ist erfindungswesentlich, daß nach der Extrusion die Abkühlung der eisenoxidhaltigen Schmelze derart erfolgt, daß die  $\beta$ -nukleierende Wirkung der nanoskaligen Eisenoxide zum Tragen kommt. Hierfür ist es bevorzugt die Schmelze langsam bei einer Temperatur in einem Bereich von 60 bis 130 °C, vorzugsweise bei 80 bis 125°C abzukühlen. Je näher diese Temperatur in der Nähe der Kristallisationstemperatur des  $\beta$ -kristallinen Polypropylens (ca. 139°C) liegt, umso günstiger sind die Bedingungen für die Ausbildung der  $\beta$ -kristallinen Modifikation. Auf diese Weise kann über die Auswahl der Temperatur beim Abkühlen ein mehr oder weniger hoher Anteil an  $\beta$ -Polypropylen erzeugt werden. Zusätzlich hat die Verweildauer der abkühlenden Schmelze bei der jeweiligen Temperatur einen Einfluß auf den erzielten  $\beta$ -Anteil. Zur Erzielung eines größtmöglichen  $\beta$ -Anteils sollte die Schmelze langsam bei höheren Temperaturen (120-130°C) abgekühlt werden, wobei die notwendige Verweildauer bei der gegebenen Temperatur im Einzelfall von der Formgebung bei der Extrusion abhängt.

Je nach Anwendungsfall können auch niedrigere  $\beta$ -Anteile im Polypropylen ausreichend sein. Die  $\beta$ -nukleierenden Eisenoxide wirken sich in diesen Fällen positiv aus, da die Abkühlrate erhöht werden kann, d.h. schneller Abzugsgewindigkeiten eingesetzt werden können.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich bei entsprechenden Abkühlbedingungen einen Gehalt an  $\beta$ -PP von >90% (DSC-Methode) zu erzielen. Beispielsweise wurden über DSC Messungen (Methode nachstehend beschrieben) an isotaktischem Polypropylen mit 1 Gew.-% nanoskaligem Eisenoxid ein Anteil von

$\beta$ -kristallinem Polypropylen von 92 % bestimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft bei der Herstellung von Folien, Formkörpern, insbesondere Rohren und Schläuchen, Fasern und anderen Extrusionen angewendet werden. Der erhöhte  $\beta$ -Anteil im Polypropylen wirkt sich bei den verschiedensten Extrusionsanwendungen günstig aus, beispielsweise da die Extrusionstemperaturen reduziert werden können. Für einige Anwendungen ist ein erhöhter Anteil an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen vorteilhaft, da hierdurch Gebrauchseigenschaften des Polypropylens verbessert werden, z.B. erreicht man eine höhere Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit des Polypropylens. In einer weiteren Anwendung nutzt man den hohen  $\beta$ -Anteil im Polypropylen zur Herstellung von porösen Folien durch Umwandlung der  $\beta$ -Modifikation in die  $\alpha$ -Modifikation bei der Verstreckung von Folien oder zur Erzeugung von rauen Oberflächen einer verstreckten Folie aus.

Bei einem derartigen Verfahren zur Herstellung einer Folie wird nanoskaliges Eisenoxid und Polypropylen gemischt und in einem Extruder bei einer Temperatur von mindestens 150°C aufgeschmolzen. Die Schmelze wird durch eine Flachdüse extrudiert und derart zu einer Vorfolie abkühlt und verfestigt, daß in der Vorfolie der gewünschte Anteil an  $\beta$ -kristallinem Polypropylen entsteht. Für die Herstellung einer mikroporösen Folien wird im allgemeinen ein Anteil von mindestens 40%, vorzugsweise 60 bis 80%, an  $\beta$ -Polypropylen (gemessen nach DSC) in der Vorfolie angestrebt, wohingegen zur Erzeugung von Oberflächenrauigkeiten geringere Anteile von beispielsweise 10 bis 40% ausreichend sein können. Anschließend wird die Vorfolie in an sich bekannter Weise erwärmt und in Längsrichtung verstreckt, vorzugsweise bei einer Temperatur weniger als 140°C, vorzugsweise 90 bis 125°C und mit einem Streckfaktor von 3:1 bis 5:1. Nach der Längsstreckung wird die längsgestreckte Folie erneut erwärmt und in Querrichtung verstreckt, vorzugsweise bei einer Temperatur größer 140°C von 145 bis 160°C und mit einem



Streckverhältnis von 3:1 bis 6:1. Durch die gewählten Temperatur bei der Verstreckung wandelt sich das  $\beta$ -kristalline Polypropylen der Vorfolie in die  $\alpha$  Modifikation des Polypropylens um und erzeugt je nach Verfahrensbedingungen eine durchgehende poröse Netzstruktur in der Folie oder zumindest eine  
5 Oberflächenrauigkeit durch kraterartige Vertiefungen, die bei den Umwandlungsprozessen entstehen.

Zur Bestimmung des  $\beta$ -kristallinen Anteils in Polypropylen der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielt werden kann, können zwei Methoden  
10 eingesetzt. Zum einen kann der  $\beta$ -Anteil mittels DSC bestimmt werden und zum anderen über Röntgenweitwinkelstreuung.

Die Charakterisierung mittels DSC wird in J. o. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.: 2357-2368, 1999 von Varga beschrieben und folgendermaßen durchgeführt: Die  
15 mit dem  $\beta$ -Nukleator additivierte Probe wird in der DSC zunächst mit einer Aufheizrate von 20°C/min auf 220°C erhitzt und aufgeschmolzen (1. Aufheizen). Danach wird sie mit einer Kühlrate von 10°C/min auf 100°C abgekühlt, bevor sie mit einer Heizrate von 10°C/min (2. Aufheizen) wieder aufgeschmolzen wird. Beim 2.  
20 Aufheizen wird aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpien der  $\beta$ -kristallinen Phase ( $H_\beta$ ) zu der Summe der Schmelzenthalpien von  $\beta$ - und  $\alpha$ -kristalliner Phase ( $H_\beta + H_\alpha$ ) der Kristallinitätsgrad  $K_{\beta,DSC}$  bestimmt.

$$K_{\beta,DSC} = (H_\beta) / (H_\beta + H_\alpha)$$

25 Bei der zweiten Methode wird der Kristallinitätsgrad aus dem Röntgenweitwinkeldiagramm durch die Turner-Jones-Gleichung (Makromolekulare Chem. 75 (1964) 134) beschrieben:

$$K_{\beta,X-Ray} = [K_{\beta 1}] / [K_{\beta 1} + (K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2} + K_{\alpha 3})]$$

Dabei ist  $K_{B,X-Ray}$  der  $\beta$ -Anteil,  $k_{\beta 1}$  die Höhe des Peaks der  $\beta$ -Phase und  $k_{\alpha 1}$ ,  $k_{\alpha 2}$ ,  $k_{\alpha 3}$  die Höhe der drei Peaks der  $\alpha$ -Phase.

- Da  $\beta$ -Kristallines PP thermodynamisch metastabil ist und sich bei höheren
- 5 Temperaturen in die thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Phase umwandelt wird über die Röntgenweitwinkelstreuung immer ein höherer  $\beta$ -Anteil als mittels der DSC-Methode gefunden.

#### Beispiel 1:

10

Ein nanokristallines Eisenoxid ( $Fe_3O_4$ ) wurde in einem Zweischnellenextruder ZSK 30 bei einer Temperatur von  $200^\circ C$  in ein isotaktisches Polypropylen eincompoundiert. Das Polypropylen war ein isotaktisches Homopolymer mit einem Schmelzpunkt von  $162^\circ C$  und einem MFI von.... (Exxon Escorene PP 4352 F1). Das

15 nanokristalline Eisenoxid hatte eine mittlere Teilchengröße von 13 nm. Es handelte sich dabei um Magnetit, der eine charakteristische schwarze Farbe aufwies. Es wurde eine Menge von 3 Gew.-% des Eisenoxids in das Polypropylen eingearbeitet.

#### Beispiel 2

20

Es wurde ein Nanokomposite wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde das nanoskalige Eisenoxid vor der Compoundierung mit Stearinsäure oberflächenmodifiziert und die Konzentration an Magnetit wurde von 3 auf 1 Gew.-% erniedrigt.

25

#### Beispiel 3

Es wurde ein Nanokomposite wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde das nanoskalige Eisenoxid vor der Oberflächenmodifizierung mit Stearinsäure einer hydrothermalen Nachbehandlung unterworfen und die Konzentration wurde von 1 auf 2 Gew.-% erhöht.

Der jeweilige  $\beta$ -Anteil der Nanokomposite nach den Beispielen 1 bis 3 wurde wie beschrieben über DSC aus der 2. Aufheizkurve bestimmt.

Beispiel Nr.	n-Partikel	Konz. [Gew.: %]	$\beta$ -Anteil [%]
1	n-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3	~70
2	n-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Oberflächenmodifikator Stearinsäure	1	~90
3	n-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Hydrothermal nachbe- handelt, Oberflächenmodifikator Stearinsäure	2	~70

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Polypropylen mit einem erhöhten Anteil an  $\beta$ -  
kristallinen Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß man nanoskaliges  
Eisenoxid und Polypropylen mischt und bei einer Temperatur von mindestens  
150°C aufschmilzt und anschließend derart abkühlt, daß die abgekühlte  
10 Polypropylenschmelze einen erhöhten Anteil von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen  
aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß beim Abkühlen der  
Polypropylenschmelze ein Anteil von  $\beta$ -kristallinem Polypropylen von mehr als  
50 %, vorzugsweise 70 bis < 100 % erzeugt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung  
der Polypropylenschmelze in einem Temperaturbereich von 100 – 140°C erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
20 die Mischung aus Polypropylen und Eisenoxid in einem Extruder, vorzugsweise  
in einem Zweisechneckenextruder bei einer Temperatur von 150 bis 170°C  
aufschmilzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das  
25 Polypropylen der Mischung ein isotaktisches Polypropylen mit einem  
Schmelzpunkt im Bereich von 140 bis 170°C ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das  
30 Polypropylen ein Mischpolymerisat ist mit einem Comonomeranteil an Ethylen  
und/oder Butylen von bis zu 10 Gew.-%.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen eine Mischung aus Propylenhomopolymer und Propylencopolymer ist.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das nanoskalige Eisenoxid eine mittlere Teilchengröße von weniger als 50 nm, vorzugsweise 1 bis 30 nm aufweist.
- 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid Fe(II)- oder Fe(III)-Oxid umfaßt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid eine kubisch dichteste Kugelpackung der  $O^{2-}$ -Ionen aufweist.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid  $Fe_3O_4$  oder  $Fe_2O_3$  ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid Magnetit oder Maghemit ist.
- 20
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid mit einer Oberflächenbeschichtung versehen ist.
- 25
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung aus langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise Ölsäure oder Stearinsäure, Silanen, Aminen oder Sulfonaten besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung

aus Polypropylen und nanoskaligen Eisenoxid herstellt und diese Mischung aufschmilzt und abkühlt.

5 16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Compound aus Polypropylen und nanoskaligem Eisenoxid herstellt und dieses Compound mit Polypropylen mischt, aufschmilzt und abkühlt.

10 17. Verfahren zur Herstellung einer biaxial verstreckten Flachfolie, dadurch gekennzeichnet, daß man nanoskaliges Eisenoxid und Polypropylen mischt und in einem Extruder bei einer Temperatur von mindestens 150°C aufschmilzt und die Schmelze durch eine Flachdüse extrudiert und die Schmelze derart zu einer Vorfolie abkühlt, daß ein Anteil von mindestens 50% (gemessen nach DSC)  $\beta$ -kristallines Polypropylen entsteht, und danach die Vorfolie erwärmt und in  
15 Querrichtung verstreckt und abkühlt, anschließend erneut erwärmt und in Längsrichtung verstreckt und abkühlt, wobei die Temperatur bei der Längsstreckung so gewählt wird, daß sich das  $\beta$ -kristalline Polypropylen der Vorfolie in die  $\alpha$  Modifikation des Polypropylens umwandelt.

20 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxial orientierte Folie opak und porös ist.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2003/094832 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 3/22, C08L 23/12, B29B 7/90, C08J 3/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/004931

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Mai 2003 (12.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 21 310.0 14. Mai 2002 (14.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TRESPAPHAN GMBH & CO. KG. [DE/DE];  
Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSCH, Detlef [DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).  
HÄDE, Petra [DE/DE]; Deutschernstrasse 23, 66117 Saarbrücken (DE). SCHMITZ, Bertram [DE/FR]; 2, route de Nacy, F-57200 Sarreguemines (FR).

(74) Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER;  
John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 22. Juli 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2003/094832 A3

(54) Title: HIGHLY ACTIVE  $\beta$ -NUCLEATING ADDITIVE FOR POLYPROPYLENE

(54) Bezeichnung: HOCHAKTIVES  $\beta$ -NUKLEIERUNGSADDITIV FÜR POLYPROPYLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for enhancing the fraction of  $\beta$ -crystal modification in polypropylene by compounding nanocrystalline substances. A  $\beta$ -fraction of 50-100 % is achieved with said method. The compounds are characterized by improved mechanical properties. The nanocrystalline powders can be directly compounded and compatibilized with surface-active substances in the PP matrix for better dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Anteils der  $\beta$ -Kristallmodifikation in Polypropylen durch Einkompoundieren nanokristalliner Substanzen. Mit diesem Verfahren wird ein  $\beta$ -Anteil von 50-100 % erzielt. Die Compounds zeichnen sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften. Die Nanokristallinen Pulver können sowohl direkt einkompoundiert, als auch zur besseren Dispergierung in der PP-Matrix mit oberflächenaktiven Substanzen kompatibelisiert werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/04931

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/22 C08L23/12 B29B7/90 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K B29B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 20 44 342 A (MONTECATINI S.P.A.) 18 March 1971 (1971-03-18) page 2, paragraph 2 page 3, paragraph 2 page 4, paragraph 2 ---	1-18
A	DE 23 32 583 A (GEN ELECTRIC) 28 February 1974 (1974-02-28) examples 1-5 page 19, line 14 - line 15 ---	1-18
A	DE 36 10 644 A (SHANGHAI INST ORGANIC CHEM) 2 October 1986 (1986-10-02) cited in the application claims 1-15 -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

28 October 2003

Date of mailing of the International search report

04/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2044342	A	18-03-1971	BE 755966 A1 DE 2044342 A1 ES 383519 A1 FR 2061145 A5 GB 1306460 A NL 7013194 A US 3681280 A	10-03-1971 18-03-1971 16-12-1972 18-06-1971 14-02-1973 15-03-1971 01-08-1972
DE 2332583	A	28-02-1974	US 3997494 A AR 197993 A1 AU 473427 B2 AU 5736873 A BE 802552 A1 DE 2332583 A1 DE 2365507 A1 DK 490375 A DK 490475 A ES 417002 A1 ES 437263 A1 FR 2192897 A1 GB 1443461 A IN 144625 A1 IN 140294 A1 IT 991274 B JP 49080141 A JP 54008228 B NL 7310025 A SE 399006 B SE 7610421 A TR 18338 A US 3962531 A US 4045403 A US 4046849 A ZA 7304140 A	14-12-1976 24-05-1974 24-06-1976 09-01-1975 16-11-1973 28-02-1974 22-05-1975 30-10-1975 30-10-1975 01-03-1976 01-04-1977 15-02-1974 21-07-1976 20-05-1978 09-10-1976 30-07-1975 02-08-1974 13-04-1979 22-01-1974 30-01-1978 20-09-1976 10-05-1977 08-06-1976 30-08-1977 06-09-1977 29-05-1974
DE 3610644	A	02-10-1986	CN 85100465 A DE 3610644 A1 JP 2055797 C JP 7084502 B JP 61281105 A US 5231126 A	09-07-1986 02-10-1986 23-05-1996 13-09-1995 11-12-1986 27-07-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/04931

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/22 C08L23/12 B29B7/90 C08J3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K B29B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 20 44 342 A (MONTECATINI S.P.A.) 18. März 1971 (1971-03-18) Seite 2, Absatz 2 Seite 3, Absatz 2 Seite 4, Absatz 2 ---	1-18
A	DE 23 32 583 A (GEN ELECTRIC) 28. Februar 1974 (1974-02-28) Beispiele 1-5 Seite 19, Zeile 14 - Zeile 15 ---	1-18
A	DE 36 10 644 A (SHANGHAI INST ORGANIC CHEM) 2. Oktober 1986 (1986-10-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-15 -----	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*7\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/04931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2044342	A	18-03-1971	BE 755966 A1 10-03-1971
			DE 2044342 A1 18-03-1971
			ES 383519 A1 16-12-1972
			FR 2061145 A5 18-06-1971
			GB 1306460 A 14-02-1973
			NL 7013194 A 15-03-1971
			US 3681280 A 01-08-1972
DE 2332583	A	28-02-1974	US 3997494 A 14-12-1976
			AR 197993 A1 24-05-1974
			AU 473427 B2 24-06-1976
			AU 5736873 A 09-01-1975
			BE 802552 A1 16-11-1973
			DE 2332583 A1 28-02-1974
			DE 2365507 A1 22-05-1975
			DK 490375 A 30-10-1975
			DK 490475 A 30-10-1975
			ES 417002 A1 01-03-1976
			ES 437263 A1 01-04-1977
			FR 2192897 A1 15-02-1974
			GB 1443461 A 21-07-1976
			IN 144625 A1 20-05-1978
			IN 140294 A1 09-10-1976
			IT 991274 B 30-07-1975
			JP 49080141 A 02-08-1974
			JP 54008228 B 13-04-1979
			NL 7310025 A 22-01-1974
			SE 399006 B 30-01-1978
			SE 7610421 A 20-09-1976
			TR 18338 A 10-05-1977
			US 3962531 A 08-06-1976
			US 4045403 A 30-08-1977
			US 4046849 A 06-09-1977
			ZA 7304140 A 29-05-1974
DE 3610644	A	02-10-1986	CN 85100465 A 09-07-1986
			DE 3610644 A1 02-10-1986
			JP 2055797 C 23-05-1996
			JP 7084502 B 13-09-1995
			JP 61281105 A 11-12-1986
			US 5231126 A 27-07-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**